

(11)Publication number:

08-038906

(43) Date of publication of application: 13.02.1996

(51)Int.CI.

B01J 29/22

B01D 53/86 B01D 53/94

(21)Application number : 06-179977

(71)Applicant : SHIN A C II:KK

MITSUI MINING & SMELTING CO

LTD

(22)Date of filing:

01.08.1994

(72)Inventor: NIIMURA KEIICHI

MASUDA GOJI YAGI MORIYASU

SHINODA KIYOSHI

# (54) CATALYST FOR REMOVING NITROGEN OXIDE AND REMOVING METHOD OF NITROGEN OXIDE

(57)Abstract:

PURPOSE: To efficiently remove NOX in exhaust gas over a wide temp. range from low temp. to high temp.

CONSTITUTION: The catalyst to remove nitrogen oxides is produced by coating a honeycomb carrier with an inorg, material essentially comprising a powder mixed with mordenite which carries Ag. Dimethylether is added to exhaust gas, which is brought into contact with the catalyst to remove nitrogen oxides at 100-500°C.

# LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

27.01.2000

[Date of sending the examiner's decision of

08.01.2003

rejection]

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or

application converted registration]

[Date of final disposal for application]

(19)日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出顧公開發号

特開平8-38906

(43)公開日 平成8年(1986)2月13日

(51) Int.CL <sup>5</sup> B 0 1 J 29/ B 0 1 D 53/ 53/	ZAB A ZAB	庁内整極番号	ΡI			ŧ	技術表示	當所
			B01D	53/ 36	ZAB	G		
					102	G		
			審查請求	永韶求	菌求項の数2	OL	(全 4	禹)
(21)出願番号	特顧平6−179977		(71)出廢人	393005163				
				株式会社	生新エィシーイ	-		
(22)出願日	平成6年(1994)8月	118		茨城県:	つくば作苅間259	0各地		
			(71)出廢人	0000061	83			
					网鉱業株式会社			
					中央区日本機宜	17 2 <b>T</b> [	31巻1	号
			(72)発明者					
			1		つくば市苅同253	心番地	株式会	社新
				-	1内			
			(72)発明者		•			
					つくば10対間259	0各地	株式会	社新
					1一内			
			(74)代理人	<b>乔理士</b>	白共 梅樹	(9) 74		
						j	放終更に	続く

(54) 【発明の名称】 窒素酸化物除去触媒および窒素酸化物除去方法

# (57)【要約】

【目的】低温から高温まで幅広い温度範囲にわたって、 排ガス中のNO。を効果的に除去する。

【構成】Agを狙締したモルデナイトを混合した紛末を 主成分とする無機物をハニカム担体にコーティングした ことを特徴とする窒素酸化物除去触媒と、ジメチルエー テルを排ガスに添加し、該排ガスを前記窒素酸化物除去 触媒に100℃~500℃で接触させることを特徴とす る窒素酸化物除去方法。

(2)

特開平8-38906

Ŧ

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】A g を担持したモルデナイトを混合した粉末を主成分とする無機物をハニカム担体にコーティング したことを特徴とする窒素酸化物除去触媒。

【語求項2】ジメチルエーテルを排ガスに添加し、放排 ガスを請求項1に記載の窒素酸化物除去触媒に100℃ ~500℃で接触させることを特徴とする窒素酸化物除 去方法。

## 【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、内燃機関の窒素酸化物 除去触媒および窒素酸化物除去方法に関する。

#### [0002]

【従来の技術】従来、俳気ガス中のNO、除去は、一般のガソリンエンジンの場合には、その排気を三元触媒に導入することにより通常行われているが、ディーゼルエンジンやリーンバーンガソリンエンジン等の場合には、俳気ガス中の酸素量が多いために三元触媒が使用できず、還元触媒を用いることにより俳気ガス中のNOXを浄化するようにしている。

【①①①3】例えば、窒素酸化物除去触媒として特関平6-7641号公報においては、アルミナ又はアルミナ系複合酸化物にAgを担持し、排ガス中のNO。を浄化させている。また、窒素酸化物除去方法としては、NO。と炭化水素の週択還元反応を促進するために、炭化水素を排ガスに添加し該排ガスを無媒に接触させる方法が知られている(小笠原他:ディーゼル用De-NO。コンバータの実用化、自動車技術会学衛講演会前刷集217(1994-5))。

## [0004]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、このようなAgをアルミナ等に组持した触媒では比較的高い温度(350℃以上)でNOx 活性を示し、低温から幅広い温度範囲でNOx 活性が得られず、ディーゼルエンジンのような内燃機関では充分なNOx 浄化が行えないという問題を有している。

【①①①5】本発明は上記問題を解決するものであって、低温(100℃前後)から高温(500℃前後)まで幅広い温度範囲にわたって、排ガス中のNOxを効果的に除去することができる内然機関の窒素酸化物除去験 40 娘および窒素酸化物除去方法を提供することを目的とする。

## [0006]

【課題を解決するための手段】そのために本発明の内燃機関の窒素酸化物除去触媒は、Agをイオン交換した、ゼオライトの一種であるモルデナイトを混合した紛末を主成分とする無機物をモノシリックなハニカム担体にコーティングしたことを特徴とするものである。なお、モルデナイトに担持するAgの置は金属換算で①.1wt%~5wt%が経費した。また、ハニカム相体にコーテ

ィングする他。例えば、ペレット成形品、粉末状等にしてもよい。さらに、本発明の内然機関の窒素酸化物除去 方法は、ジメチルエーテルを排ガスに添加し、該排ガス を前記窒素酸化物除去無媒に100℃~500℃で接触 させることを特徴とするものである。

2

#### [0007]

【作用および発明の効果】本発明においては、モルデナイトが低温でジメチルエーテル等を吸着することは知られており、この吸着されたジメチルエーテルが排ガス中10 のNO、とAgに由来する活性点上で反応し、その結果としてNO、浄化性能が発現し、低温から高温まで幅広い温度領域で優れたNO、浄化性能を発揮させることができる。

### [0008]

【実施例】以下、本発明の実施例について説明する。 【①①①9】【実施例1】硝酸銀又は酢酸銀溶液を用いてAgが3wt%になるように含浸担持したモルデナイト50g、アルミナゾル37.5gおよび水172.5gを磁性ボールミルに投入し、粉砕してスラリーを得、20 得られたスラリーをモノリス担体基付(①.026L,400セル)に塗布置2g/個になるように塗布し乾燥後、500℃で2時間焼成し、触媒No.1を調製した。この触媒を排ガス中に配置し、ジメチルエーテルを添加し100~500℃まで連続昇温させ、出口NO、濃度を測定した。

【0010】 [実施例2] Agの担持量1wt%にする 以外は実施例1の触媒No. 1と同様にして触媒No. 2を調製した。また、実施例1と同様にしてNOx 濃度 を測定した。

30 【0011】 [実施例3] Agの担持量5wt%にする 以外は実施例1の触媒No. 1と同様にして触媒No. 2を調製した。また、実施例1と同様にしてNOx 濃度 を測定した。

【0012】 [比較例1] 用いるゼオライトを2SM-5に代える以外は実施例1の触媒No.1と同様にして 触媒No.101を調製した。また、実施例1と同様に してNO、濃度を測定した。

【0013】 [比較例2] 用いるゼオライトをアルミナに代える以外は実施例1の触媒No. 1と同様にして触媒No. 201を調製した。また、実施例1と同様にしてNO、濃度を測定した。

【0014】 [比較例3] 用いる担持金属をPもに代える以外は実施例1の触媒No. 1と同様にして触媒No. 301を調製した。また、実施例1と同様にしてNO、濃度を測定した。

【0.015】が3wt%になるように含浸担待したモルデナイト5.0g、アルミナゾル3.7、

ーティングしたととを特徴とするものである。なお、モ [比較例4]用いる担待金属をPt.用いるゼオライトルデナイトに担持するAgの置は金属換算で0.1wt をZSM-5に代える以外は実施例1の触媒No.1と%~5wt%が好ましい。また、ハニカム担体にコーテ 50 同様にして触媒No.401を調製した。また、実施例

(3)

特開平8-38906

1と同様にしてNO、濃度を測定した。 【①①16】 [比較例5] 用いる担持金属をCoに代え

る以外は実施例1の触媒No.1と同様にして触媒N o. 501を調製した。また、実施例1と同様にしてN O、濃度を測定した。

【0017】[比較例6]実施例1の触媒No. 1を用 い。排ガスに添加するジメチルエーテルをプロビレンに 代えて、実施例1と同様にしてNOx 濃度を測定した。 【0018】 [比較例7] 実施例1の触媒No. 1を用 い、排ガスに添加剤を加えないで実施例1と同様にして 10 【0021】 NO、濃度を測定した。

\*【①①19】上記各実施例および比較例についてディー ゼルエンジン排気ガスを用いて下記条件で性能評価試験 を行った結果を表しおよび表2に示す。なお、表しおよ び表2は排ガス温度がそれぞれ200℃、400℃での 評価結果を示し、実施例の触媒は、低温から高温まで幅 広い温度領域で優れたNO、浄化性能が得られている。 【0020】(性能評価条件)ディーゼル実ガス、HC =2500ppm(C1換算)、NO=650ppmO ,=15%, H,O=0, 5%, SV=33, 000h

【表1】

	FR.	減加剤	転化#	£ (%)	# 4
粒	\$M		NOx	нс	1 *** **
実施例(	Ag, 3vtX/tlij' † ()	y' 1785-fB	ιo	5	触媒10.1
実施例2	As. 141%/185"141-	同上	7	3	触 <b>業MO.2</b>
実施到3	AB. Bul%/tBir'tih	間上	13	8	触媒90.3
比較例1	As. Swt%/ZSH-5	同上	3	2	油煤90.101
比較例2	Ag. 3ml%/YB35	同上	0	1	<b>触艇NO.201</b>
比較例3	Pt. Set\$/169'#45	同上	8	15	<b>触数的.301</b>
比較例4	Pz. 8wt%/25N-5	同上	9	19	触媒100.401
比較部5	Co. Swt%/485' +41	同上	5	3	触媒和.501
比較别8	As. Bet\$/#B7°#11	プロピレン	3	2	触数100.1
比較例7	As. 3ml%/thy fift	なし	Ü	-	胶媒版.1

[0022]

※ ※【表2】

	677	派加到	転化料	× (%)	備考
駐	謀		NOx	H¢	備考
実施例 ]	48, 3wt%/ ED7* 911	)* }FAI-70	22	88	和越NO.1
実施例2	As. 141%/ 403' f/h	周上	19	95	频媒NU.2
実施例3	As, 5wt%/ 703' 511	同上	25	99	触媒(10.3
比較例I	88.374%/ZSM-5	同上	5	97	触媒NO.101
比較例2	As.3vt%/76lt	即上	12	99	触媒ND.201
比較例3	Pt.3wt%/E85" 14h	肉上	5	100	敖蝶№.301
此較例4	Pt. 307X/2SH-5	両上	5	100	触線NO.401
	Co,3mx/187'16h	間上	8	100	触媒的.501
比較例名	18.391%/{lip* +4}	プロピレン	2	65	触線約.1
<b>比較例</b> 7	A8.80% / LE7* ? 41-	なし	0		触媒NO.1

(4)

特開平8-38906

フロントページの続き

(72)発明者 屋宜盛康

茨城県つくば市苅間2530番地 株式会社新

エィシーイー内

(72)発明者 篠田 漆

埼玉県上尾市原市1419-1